

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 815 338

②1 N° d'enregistrement national : **00 13417**

⑤1 Int Cl⁷ : C 02 F 11/14, B 09 B 3/00 // C 02 F 101:20, 101:22

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.10.00.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.04.02 Bulletin 02/16.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SOLVAY SA Société anonyme belge
— BE.

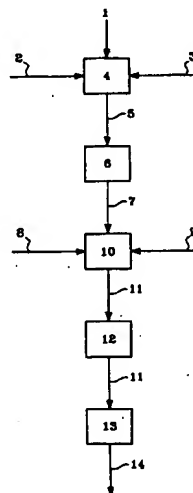
⑦2 Inventeur(s) : DEPELSENAIRE GUY et DERIE
RENE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : SOLVAY SA.

⑤4 PROCÉDE D'INERTAGE DE BOUES.

⑤7 Procédé d'inertage d'une boue (1) contenant des métaux lourds et des matières organiques selon lequel on additionne de l'acide phosphorique (2) à la boue et on la soumet à une calcination (6). Un liant hydraulique (9) est mélangé au produit de la calcination (7) et gâché avec de l'eau (8). Le mélange résultant (11) est soumis à une prise et un durcissement.



FR 2 815 338 - A1



Procédé d'inertage de boues

La présente invention concerne un procédé d'inertage de boues, en particulier de sédiments de curage.

Les problèmes posés par les quantités sans cesse grandissantes des boues à évacuer, traiter et stocker sont bien connus. Ces boues sont d'origines multiples. Elles proviennent par exemple de stations d'épuration d'eau, du dragage ou curage des cours d'eau ou d'industries diverses. Le cas des sédiments de curage des voies navigables est particulièrement préoccupant vu les quantités concernées et leur contamination par des polluants tels que des métaux lourds et des matières organiques. Une proportion importante des voies navigables du nord de l'Europe est actuellement obstruée par des boues qui y gênent la circulation des bateaux. Les conséquences économiques et environnementales, directes ou indirectes en sont très importantes. Il est d'autre part notoire que cette situation préoccupante du réseau navigable est principalement due aux inconvénients des solutions actuelles pour le traitement et le stockage de boues contaminées.

En effet, un moyen commode d'évacuer les boues consiste à les rejeter par bateau en mer ou à les acheminer au moyen de pipelines dans des décharges de décantation. Toutefois, lorsque les boues sont contaminées par des métaux lourds ou des matières organiques dangereuses (ce qui est généralement le cas avec les sédiments provenant du curage des voies navigables), ce moyen est évidemment inacceptable. Avant de pouvoir être déchargées, les boues doivent en effet être inertées, afin de satisfaire aux tests de non toxicité. A cet effet, les résidus du traitement d'inertage sont soumis à une lixiviation, par exemple selon les normes française « TL » ou néerlandaise « NEN », définies ci-dessous. Les lixiviats sont alors analysés et leur teneur en divers polluants doit rester en deçà de seuils fixés par les législations. Il existe notamment des normes d'acceptation de « déchets stabilisés de classe 1 ».

Pour traiter de grandes quantités de boues, dans le but de pouvoir les évacuer, il est connu de les calciner et de les mélanger ensuite avec un liant hydraulique (GRAY et PENEISSIS, « Engineering properties of sludge ash », Journal WPCF, vol 44, N° 5 mai 1976, p 847-858). Un tel traitement réduit le volume des boues et permet grâce à la solidification obtenue de les valoriser dans

diverses applications. Cependant, lorsque les boues sont contaminées par des métaux lourds et en particulier par du plomb, ce traitement connu ne permet pas de les inertes suffisamment pour qu'elles deviennent inoffensives.

5 L'invention vise à remédier aux inconvénients précités en fournissant un procédé pour le traitement de boues contaminées par des métaux lourds et des matières organiques qui soit simple et économique et transforme les boues en blocs compacts présentant de bonnes propriétés mécaniques et satisfaisant les tests de toxicité normalisés.

10 En conséquence, l'invention concerne un procédé d'inertage de boue contenant des métaux lourds et des matières organiques dans lequel la boue est soumise à une calcination, un liant hydraulique est mélangé au produit de la calcination et gâché avec de l'eau et le mélange résultant est soumis à une prise et un durcissement, le procédé se caractérisant en ce que l'on additionne de l'acide phosphorique à la boue avant l'étape de calcination.

15 On entend désigner par boue, une substance aqueuse contenant des limons, des vases et des matières minérales en suspension (sables voire gravillons). Les sédiments provenant du curage des voies navigables constituent un exemple de boues auxquelles l'invention s'applique. La largeur de la distribution granulométrique des particules en suspension dans la boue peut être très
20 importante, par exemple de moins de 1 micron à plusieurs centaines de microns. Les boues contiennent souvent une teneur élevée en très fines particules. Il est fréquent que 10% du poids de la boue séchée soit constitué de particules ayant un diamètre inférieur à 5 microns, tandis que le contenu en petits graviers ayant un diamètre supérieur à 500 microns peut atteindre plusieurs pour-cent. D'autre
25 part, les histogrammes de granulométrie de certaines boues ont la particularité d'être multimodaux, c'est à dire qu'ils présentent plusieurs maximums.

Les boues que l'on désire inertes peuvent comprendre une quantité variable d'eau selon leur origine. Il est usuel que les boues à inertes contiennent une quantité pondérale d'eau supérieure à 20%. Habituellement cette quantité est
30 comprise entre 30 et 60%. Généralement elle est inférieure à 70%.

Pour le procédé selon l'invention, les boues qui contiennent des quantités pondérales d'eau supérieures à 30% conviennent bien. Des quantités supérieures à 70% ou dans certains cas 60%, sont cependant à éviter car elles augmentent le coût du procédé. La majorité des boues à traiter ayant une teneur pondérale en
35 eau variant entre 30 et 60%, il n'est en général nécessaire ni d'ajouter de l'eau ni d'en soustraire (par décantation, évaporation,...).

On entend désigner par métaux lourds, les métaux dont la masse spécifique est au moins égale à 5g/cm³, ainsi que le béryllium, l'arsenic, le sélénium, et l'antimoine, conformément à la définition généralement admise (Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Processes ; Vol I, CRC Press Inc; 1987; page 2). Le plomb en est un exemple particulièrement significatif, étant donnée son influence néfaste sur l'organisme humain. Les boues inertées par le procédé selon l'invention peuvent également contenir de l'aluminium métallique.

Les matières organiques peuvent être à l'état liquide ou à l'état solide dans la boue. Elles peuvent par exemple comprendre des hydrocarbures apolaires, des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques (mono- ou polycycliques) et des solvants halogénés.

Selon l'invention, on additionne à la boue de l'acide phosphorique. La quantité d'acide phosphorique à mettre en œuvre dépend de la composition précise de la boue à traiter. Sans vouloir être tenu par une explication théorique, l'inventeur pense que, suite à l'addition d'acide phosphorique, du pyrophosphate de calcium se forme lors de la calcination. Ce pyrophosphate s'est révélé être un piège à métaux lourds. Dès lors, la quantité précise d'acide phosphorique à mettre en œuvre dépend de la teneur de la boue en ces métaux lourds. En pratique, une quantité pondérale d'au moins 1% (de préférence 2%) par rapport au poids de matière sèche est à mettre en œuvre. Il est préférable que la quantité d'acide phosphorique soit inférieure à 15%. Des quantités comprises entre 2 et 6% conviennent en général bien.

La calcination est destinée à détruire les matières organiques. La calcination est généralement réalisée à une température supérieure à 450°C, afin que les matières organiques soient suffisamment détruites. Il convient d'éviter une température excessive, qui aurait pour résultat de vaporiser une partie des métaux lourds. En pratique, la température de calcination est inférieure à 1000°C. Dans une variante préférée du procédé selon l'invention, la température de calcination est supérieure à 500°C et inférieure à 800°C. Afin de particulièrement bien détruire les matières organiques et volatiliser le moins possible de métaux lourds, il est spécialement avantageux que la température de calcination soit supérieure à 550°C et inférieure à 750°C.

On a observé que de manière avantageuse, la calcination est effectuée sous atmosphère contrôlée.

A cet effet, dans une forme de réalisation particulière du procédé selon l'invention, cette atmosphère est oxydante. Cette variante facilite la prise du

mortier. Dans ce cas, on peut utiliser par exemple de l'air ambiant. Il faut alors veiller à ce que de l'air soit disponible en suffisance dans le four.

- Dans une autre forme de réalisation particulière, l'atmosphère est réductrice. Cette forme de réalisation est notamment avantageuse en ce qu'elle
- 5 inhébe la formation du chrome VI.

La durée de la calcination dépend de la composition de la boue à inerte et de la disposition de la matière dans le four de calcination. Elle doit également être suffisante pour détruire les matières organiques et produire assez de pyrophosphate.

- 10 Le choix du liant hydraulique n'est pas critique. Il est communément constitué de ciment Portland. Des matériaux pouzzolaniques tels des cendres de combustion de charbon peuvent également convenir. Il faut ajouter, lors du mélange du liant hydraulique avec le produit de la calcination destiné à former le mortier, une quantité d'eau de gâchage suffisante pour obtenir une pâte plastique.
- 15 La quantité de liant hydraulique à mettre en œuvre dépend de divers paramètres, en particulier du liant hydraulique sélectionné, de la composition des boues et des propriétés recherchées pour le produit final du procédé de traitement selon l'invention, notamment sa résistance mécanique. En pratique, on recommande souvent de mettre en œuvre une quantité pondérale de liant supérieure à 1 % du
- 20 poids des cendres de calcination. Selon l'invention, il est souhaitable que le poids du liant hydraulique soit inférieur à 50% et n'excède pas de préférence 30%.

Dans une variante avantageuse du procédé selon l'invention, on met en œuvre une quantité pondérale de liant hydraulique supérieure à 2% et inférieure à 20% du produit de la calcination.

- 25 La forme de la masse solide obtenue à l'issue du durcissement, qui peut durer plusieurs jours, est celle sous laquelle le mortier a été façonné. Elle peut comprendre par exemple des briquettes ou des blocs sphériques ou prismatiques. Elle est compacte, sensiblement exempte d'inclusions gazeuses et présente de ce fait de bonnes propriétés mécaniques, notamment une dureté et une résistance
- 30 aux chocs suffisantes pour permettre sa manutention et son stockage sans difficultés.

- La masse solide et compacte est sensiblement inerte vis-à-vis des agents atmosphériques et respecte les normes de toxicité sur les lixiviats extraits selon des procédures sévères telles que celles définies par les normes « TL » ou
- 35 « NEN ».

Le test français de triple lixiviation « TL » est décrit dans la norme française XPX 31 – 210. Le protocole du test consiste à broyer la matière de manière à pouvoir la passer au travers d'un tamis de 4mm. Cette matière broyée est soumise à une triple lixiviation avec de l'eau déminéralisée, dans un rapport
5 liquide/solide égal à 10, sous agitation constante. A l'issue de chaque lixiviation on mesure la teneur du liquide de lavage en les métaux lourds de la poudre soumise au test.

Le test néerlandais « NEN » consiste, quant à lui, à broyer finement l'échantillon (sous 125µm) et lui ajouter de l'eau dans un rapport eau :solide de
10 50. Il est alors maintenu trois heures à pH 7, puis également trois heures à pH 4 (ce qui est le pH minimum de l'eau de pluie). L'ajustement du pH se fait en continu à l'aide d'une solution 1N d'acide nitrique (acide non complexant). Le contenu de la phase liquide en métaux lourds est alors déterminé par analyse.

De manière spécialement avantageuse, la prise et le durcissement du
15 mortier sont exécutés à son endroit de stockage final. Cet endroit sera par exemple avantageusement une carrière désaffectée, un lac ou toute cavité que l'on désire combler. Si la cavité est initialement remplie d'eau, il ne sera pas nécessaire d'extraire celle-ci totalement, la prise et le durcissement du mortier n'étant en aucune manière gênés par la présence d'eau. Les carrières
20 désaffectées conviennent particulièrement bien au stockage des boues inertées par le procédé selon l'invention.

Selon une forme de réalisation particulièrement avantageuse du procédé selon l'invention, on incorpore à l'eau de gâchage un additif réducteur. A titre d'exemple, cet additif peut être sélectionné parmi : le fer, le manganèse, les
25 composés du fer (II), les composés du manganèse (II), les sels réducteurs des métaux alcalins. Dans cette forme de réalisation du procédé, l'agent réducteur est additionné en une quantité pondérale comprise entre 0,1 et 1 % du poids de matières sèches contenues dans la boue.

Dans une variante préférée de cette forme de réalisation, l'additif réducteur
30 est du sulfite de sodium.

Pour l'application du procédé selon l'invention, l'origine des boues n'est pas critique. Le procédé peut par exemple s'appliquer :

- Aux boues issues de la décantation d'eaux usées d'origine industrielle ou urbaine,
- 35 • Aux sédiments provenant du dragage ou curage de rivières, d'étangs, de puits ou d'égouts,

- Aux sédiments provenant du curage de voies navigables (p.ex. ports, lacs, fleuves, canaux).

L'invention est toutefois spécialement adaptée aux boues constituées de sédiments provenant du curage de voies navigables.

5 L'invention est illustrée par la description suivante en référence aux dessins annexés.

La figure 1 représente le schéma d'une installation mettant en œuvre une forme de réalisation particulière du procédé selon l'invention ; la figure 2 est un histogramme de la distribution granulométrique d'une boue soumise au procédé selon l'invention ; la figure 3 est analogue à la figure 2, dans le cas d'une autre boue.

10 L'installation schématisée à la figure est destinée au traitement de sédiments de curage 1, comprenant des métaux lourds et des matières organiques. Elle comprend une chambre de réaction 4 dans laquelle le sédiment de curage 1 est additionnée d'une quantité suffisante d'acide phosphorique 2 et éventuellement, si nécessaire, d'eau 3, pour former par malaxage une masse pompable 5. On soutire la masse pompable 5 de la chambre de réaction 4 et on l'introduit dans un four de calcination 6 où on la chauffe à une température voisine de 650°C en présence d'air, pendant un temps suffisant pour décomposer les matières organiques. La matière calcinée 7 extraite du four 6 est transférée à une chambre de malaxage 10, où on lui additionne de l'eau 8 et un liant hydraulique 9 en quantités réglées pour former par malaxage avec la matière calcinée 7 un mortier hydraulique 11. Le mortier 11 est pompé de la chambre de malaxage 10 et acheminé via des conduites 12 vers une carrière désaffectée 13 où il est déversé. Le mortier 11 est alors soumis à une prise et durcissement à l'endroit même de son stockage pour former un déchet stabilisé 14.

25 Les exemples dont la description suit vont faire apparaître l'intérêt de l'invention.

Première série d'essais

Dans les exemples 1 à 4, dont la description suit, on a traité des boues prélevées dans un canal situé à Dampremy (Belgique). La composition pondérale de la boue est reprise au tableau 1 suivant. La distribution granulométrique de la boue est illustrée à la figure 2, dans laquelle l'échelle des abscisses représente le diamètre des particules, l'échelle des ordonnées de gauche représente la répartition granulométrique en unités relatives et l'échelle des ordonnées de

droite représente les fractions cumulées de la répartition, en % en poids de matières sèches.

Tableau 1

Constituants	Teneur pondérale (en poids de matière sèche)
Cd	14 mg/kg
Co	19 mg/kg
Cr	200 mg/kg
Cu	170 mg/kg
Ni	190 mg/kg
Pb	950 mg/kg
Matières organiques	157 g/kg
CaCO ₃	118 g/kg
Eau	1 kg/kg

Exemple 1 (non conforme à l'invention)

- Des portions de boues correspondant à 1kg de matières sèches (soit 2 kg de
- 5 boue brute) ont été placés dans des récipients en terre cuite et calcinés pendant 1 heure à une température de 600°C (départ four froid, montée à 600°C en 1h). Le produit de calcination a ensuite été additionné de 10% de ciment Portland ordinaire, soit 12 g de ciment pour 108 g de boue calcinée. Ces échantillons de 120g ont alors été gâchés avec une quantité suffisante d'eau pour obtenir une
- 10 pâte plastique, soit 55 ml environ et ont été coulés dans des tubes à centrifuger en polypropylène de 37 mm de diamètre. Après 28 jours, les carottes solidifiées ont été démoulées et des éprouvettes de compression d'une hauteur de 40 mm environ en ont été débitées à la scie diamantée. Après dressage des faces et séchage à température ordinaire durant deux jours, la masse volumique des
- 15 échantillons a été mesurée. Les échantillons ont enfin été soumis au test de lixiviation « TL » défini ci dessus. Les résultats de la mesure de masse volumique et du test de lixiviation sont repris dans le tableau 2 :

Tableau 2

Masse volumique (kg/dm ³)	Triple lixiviation « TL »					
	1ère		2ème		3ème	
	pH	Cr(VI) (mg/l)	pH	Cr(VI) (mg/l)	pH	Cr(VI) (mg/l)
1,30	11,6	0,26	11,5	0,07	11,4	0,006

Exemple 2 (conforme à l'invention)

- 5 Dans l'exemple 2 on a procédé comme dans l'exemple 1 excepté que, conformément à l'invention, la matière sèche a été additionnée de 29,5 g d'acide phosphorique à 85% en poids, pour 1 kg de matière sèche, l'homogénéisation étant assurée par un malaxeur à mortier à main. Les résultats des tests mécaniques et de lixiviation sont repris au tableau 3 :

Tableau 3

Masse volumique (kg/dm ³)	Triple lixiviation « TL »					
	1ère		2ème		3ème	
	pH	Cr(VI) (mg/l)	pH	Cr(VI) (mg/l)	pH	Cr(VI) (mg/l)
1,24	11,6	0,028	11,5	0,002	11,4	N.D.

10

On constate la nette diminution de la contamination par le Cr VI. A la troisième lixiviation les quantités sont non détectables. Les contaminations au plomb sont indétectables par ce test (< 50 µg/l).

Exemple 3 (non conforme à l'invention)

- 15 On a procédé comme dans l'exemple 1, mais en remplaçant le test « TL » par le test NEN ». Ce test, plus sévère, permet de mettre en évidence les contaminations au plomb. Les résultats sont repris au tableau 4 :

Tableau 4

Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	HNO3 1N ajoutés (ml)
0,07	0,15	0,05	0,48	19,1

Exemple 4 (conforme à l'invention)

On a procédé comme dans l'exemple 2, mais en remplaçant le test « TL »

5 par le test « NEN ».

Tableau 5

Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	HNO3 1N ajoutés (ml)
0,05	0,13	0,06	0,13	18,3

10 Les résultats consignés au tableau 5 montrent la très nette diminution de la contamination au plomb grâce au traitement conforme à l'invention.

Deuxième série d'essais

Dans les exemples 5 et 6, dont la description suit, on a traité des boues prélevées dans un canal situé à Lille (France). La composition pondérale de la boue est reprise au tableau 6 suivant. La distribution granulométrique de la boue est illustrée à la figure 3, dans laquelle l'échelle des abscisses représente le diamètre des particules, l'échelle des ordonnées de gauche représente la répartition granulométrique en unités relatives et l'échelle des ordonnées de droite représente les fractions cumulées de la répartition, en % en poids de matières sèches.

Tableau 6

Constituants	Teneur pondérale (poids de matière sèche)
Cd	14 mg/kg
Co	10 mg/kg
Cr	270 mg/kg
Cu	200 mg/kg
Ni	150 mg/kg
Pb	520 mg/kg
Matières organiques	160 g/kg
Eau	370 g/kg
CaCO ₃	149 g/kg

Exemple 5 (non conforme à l'invention)

Dans cet exemple on a opéré, au départ des boues prélevées à Lille, selon la même procédure que dans l'exemple 1 mais en augmentant la quantité de liant hydraulique utilisé : 18 g de ciment Portland pour 102 g de boue calcinée (soit 15%).

Tableau 7 (Lille)

Masse volumique (kg/dm ³)	Triple lixiviation « TL »					
	1ère		2ème		3ème	
	pH	Cr(VI) (mg/l)	pH	Cr(VI) (mg/l)	pH	Cr(VI) (mg/l)
1,28	11,4	0,27	11,3	0,039	11,3	N. D.

Exemple 6 (conforme à l'invention)

L'exemple 6 reprend les conditions de l'exemple 2, mais en augmentant également la quantité de liant hydraulique utilisé : 18 g de ciment Portland pour 102 g de boue calcinée (soit 15%).

Tableau 8

Masse volumique (kg/dm ³)	Triple lixiviation « TL »					
	1ère		2ème		3ème	
	pH	Cr(VI) (mg/l)	pH	Cr(VI) (mg/l)	pH	Cr(VI) (mg/l)
1,26	11,4	0,15	11,4	0,02	11,3	N. D.

On constate encore la nette diminution de la contamination par le Cr VI, apportée par le traitement selon l'invention.

Exemple 7 (conforme à l'invention)

- 5 Dans cet exemple on a repris les conditions de l'exemple 6 mais en ajoutant, lors du mélange de la poudre calcinée avec le liant hydraulique, 0,25% (en poids de matières sèches de la boue) de sulfite de sodium (agent réducteur).

Tableau 9

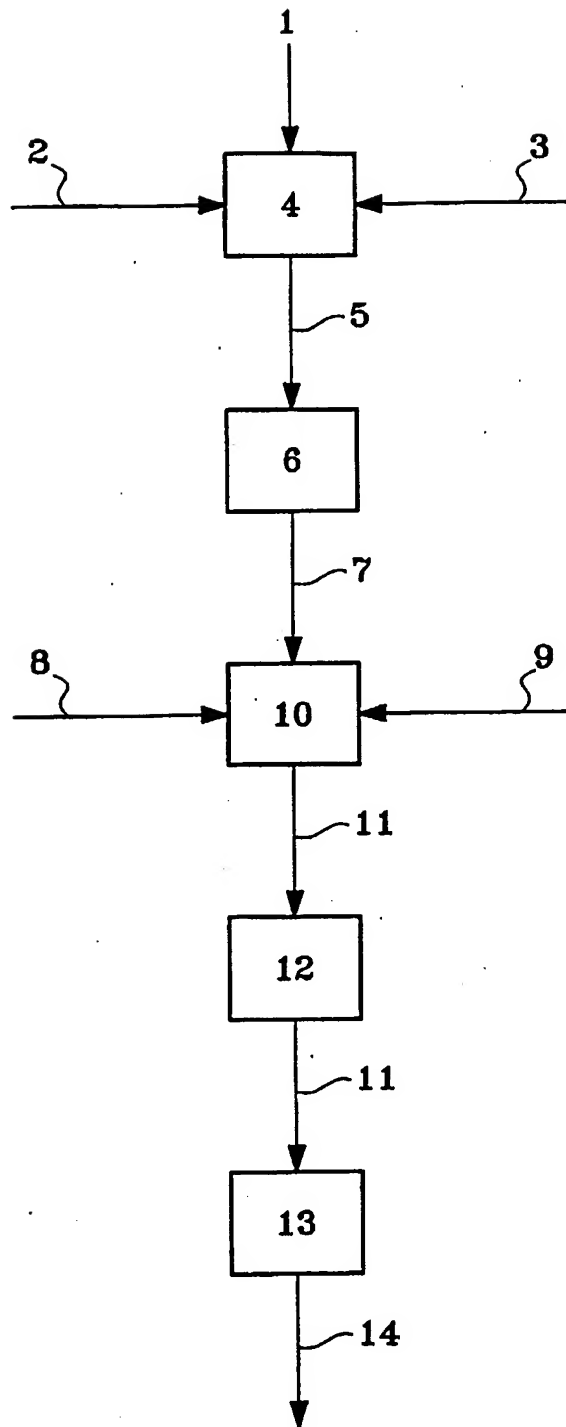
Masse volumique (kg /dm ³)	Cr VI à la première lixiviation (mg/l)
1,28	Non détectable

- 10 On constate que suite à l'ajout de l'agent réducteur (sulfite de sodium), le Cr VI n'est plus détectable. Ceci confirme que l'inertage du Cr VI a été renforcé.

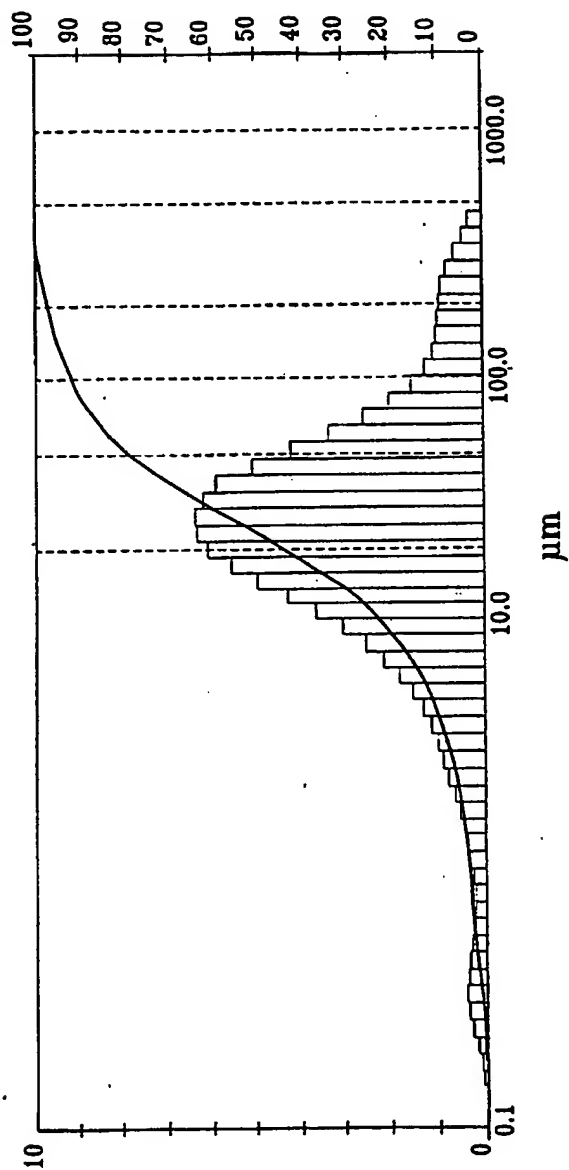
REVENDICATIONS

1. Procédé d'inertage de boue (1) contenant des métaux lourds et des matières organiques selon lequel la boue est soumise à une calcination (6), un liant hydraulique (9) est mélangé au produit de la calcination (7) et gâché avec de l'eau (8) et le mélange résultant (11) est soumis à une prise et un durcissement, caractérisé en ce que l'on additionne de l'acide phosphorique (2) à la boue avant l'étape de calcination.
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de calcination est supérieure à 500°C et inférieure à 800°C.
- 10 3. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la température de calcination est supérieure à 550°C et inférieure à 750°C
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la calcination est effectuée sous atmosphère contrôlée non oxydante.
- 15 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que on met en oeuvre une quantité pondérale de liant hydraulique supérieure à 2% et inférieure à 20% du produit de la calcination.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la prise et le durcissement du mélange sont exécutés à son
20 endroit de stockage final.
7. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'endroit de stockage final est une carrière désaffectée.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on incorpore à l'eau de gâchage un additif réducteur.
- 25 9. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'additif réducteur est du sulfite de sodium.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la boue est constituée de sédiments provenant du curage de voies navigables.

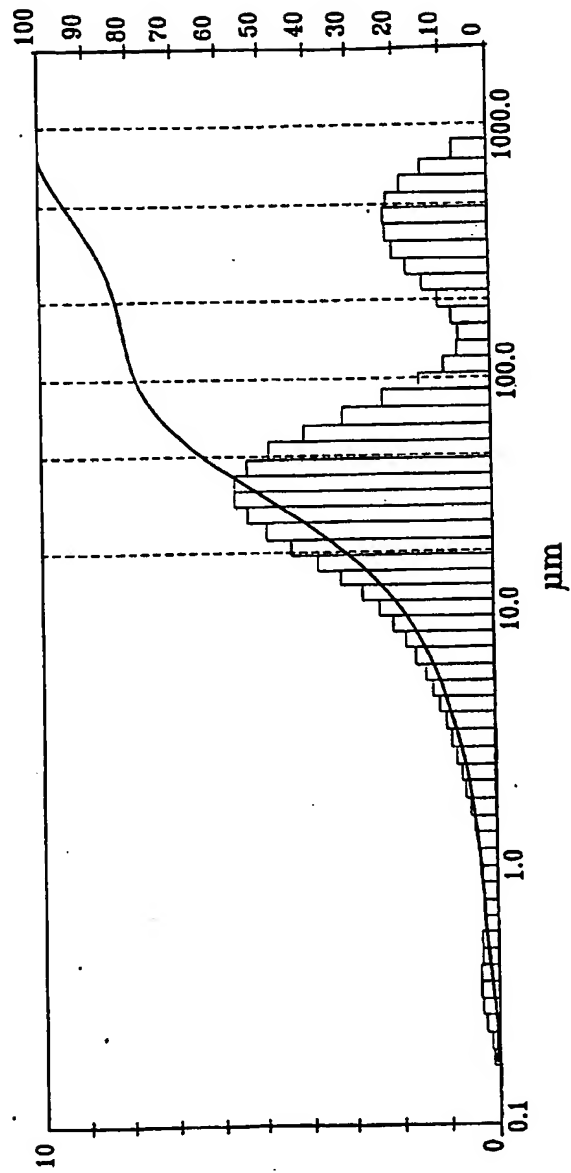
-1/3-

FIG. 1

-2/3-

FIG. 2

-3/3-

FIG. 3

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2815338

N° d'enregistrement
national

FA 593156

FR 0013417

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 97 31874 A (SOLVAY ;DERIE RENE (BE)) 4 septembre 1997 (1997-09-04)	1-3,8,9	C02F11/14 B09B3/00
Y	* revendications *	10	
Y	US 3 947 283 A (UCHIKAWA HIROSHI ET AL) 30 mars 1976 (1976-03-30) * colonne 1, ligne 8-22; revendications; exemple 1 *	10	
A	US 5 037 286 A (ROBERTS WILLIAM A) 6 août 1991 (1991-08-06) * le document en entier *	1-5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C02F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 juillet 2001		Serra, R	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

BEST AVAILABLE COPY